

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-223009

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 01 B 21/082

識別記号

庁内整理番号

A-7508-4G

④ 公開 昭和62年(1987)10月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

④ 発明の名称  $\alpha$ -サイアロン粉末の製法

① 特 願 昭61-60640

② 出 願 昭61(1986)3月20日

③ 発 明 者 神 徳 泰 彦 宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇部研究所内

⑦ 発 明 者 中 安 哲 夫 宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇部研究所内

⑧ 出 願 人 宇部興産株式会社 宇部市西本町1丁目12番32号

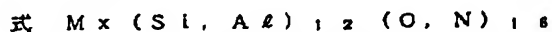
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

 $\alpha$ -サイアロン粉末の製法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 下記の物質(a)、(b)及び(c)、又は物質(a)、(b)、(c)及び(d)を原料として用い、



(式中、Mは格子間に侵入型固溶する金属であり、xは0より大きく2以下の数である。)で示される所望の $\alpha$ -サイアロン組成になるように各原料の比率を調整して混合した後、混合物を窒素含有ガス雰囲気中で1300~1800℃の範囲の温度に加熱して結晶化させることを特徴とする $\alpha$ -サイアロン粉末の製法。

## 記

(a) 非晶質窒化珪素粉末

(b) 金属アルミニウム又は窒化アルミニウム

(c)  $\alpha$ -サイアロンの格子間に侵入型固溶する窒素含有金属の酸化物あるいは熱分解によりこ

れら金属の酸化物を生成する金属塩類

(d) アルミニウム又は珪素の酸素含有化合物

(2)  $\alpha$ -サイアロンが

(式中、Mは格子間に侵入型固溶する金属であり、xは0より大きく2以下の数であり、mは1~4の数であり、nは0より大きく2.5以下の数であり、Mの原子価をaとしたときm=axである。)で示される組成を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の $\alpha$ -サイアロン粉末の製法。

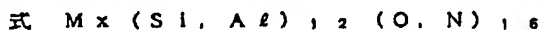
## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は $\alpha$ -サイアロン粉末の製法に関する。

(従来の技術及びその問題点)

$\alpha$ -サイアロンは、 $\alpha$ -窒化珪素のSi位置にAlが、N位置にOが置換固溶すると共に格子間に他の金属原子が侵入型固溶したものであり、



(式中、Mは格子間に侵入型固溶する金属であり、

x は 0 より大きく 2 以下の数である。) で示される。

α-サイアロンは、高強度、高硬度、低膨張率、優れた耐蝕性等のエンジニアリングセラミックスとしての特性を有しているばかりでなく、格子間に固溶した金属に基づく電気特性によるエレクトロニクスセラミックスとしての用途が期待されており、さらに本来粒界相がないため透光性をも示す。

α-サイアロンの焼結体の製法としては、例えば結晶質窒化珪素、窒化アルミニウム及びα-サイアロンの格子間に侵入型固溶する金属の酸化物の混合物をホットプレスする方法、上記混合物を常圧又は加圧の窒素ガス雰囲気中で加熱する方法が公知である。公知の方法によると、焼結とα-サイアロン相の生成が同時に進行するので、微構造及び元素分布に不均一性が生じ、それらに起因する欠陥が生じやすい。

上記の不都合を解消するために、α-サイアロン相を有するα-サイアロン粉末を合成し、これ

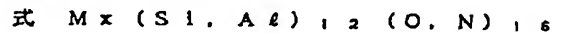
を焼結体原料とする方法が検討されている。

α-サイアロン粉末の合成方法としては、シリコンアルコキシド、アルミニウムアルコキシドと硝酸イットリウム又はカルシウムアルコキシドとの混合粉末に有機溶剤を加え、炭素粉末を分散させた後に、加水分解して得られる沈殿物を乾燥し、窒素ガス雰囲気下で焼成する方法(第 24 回窯業基礎検討会議演習要旨集)が知られている。この方法によれば、純度のかかなり高いα-サイアロン粉末が得られるが、未反応の炭素が残るとか、使用する原料が極めて高価であるとかの欠点があり、原料及びプロセスの両面から、工業的製法としては満足のいくものではない。

(発明の要旨)

本発明は高純度で微細粒状のα-サイアロン粉末の工業的製法を提供する。

本発明は、下記の物質 (a)、(b) 及び (c)、又は物質 (a)、(b)、(c) 及び (d) を原料として用い、



(式中、M は格子間に侵入型固溶する金属であり、x は 0 より大きく 2 以下の数である。) で示される所望のα-サイアロン組成になるように各原料の比率を調整して混合した後、混合物を窒素含有ガス雰囲気中で 1300～1800℃ の範囲の温度に加熱して結晶化させることを特徴とするα-サイアロン粉末の製法である。

#### 記

(a) 非晶質窒化珪素粉末

(b) 金属アルミニウム又は窒化アルミニウム

(c) α-サイアロンの格子間に侵入型固溶する高価な金属 (M) の酸化物あるいは熱分解によりこれら金属の酸化物を生成する金属塩類

(d) アルミニウム又は珪素の酸素含有化合物

(発明の具体的説明)

非晶質窒化珪素粉末とは、公知の方法、例えば四ハロゲン化珪素とアンモニアとを液相又は気相で反応させた反応生成物をさらに加熱処理して得られる物質であり、通常の X 線回折によって明確な回折現象が現れない、いわゆる非晶質の粉末で

ある。上記反応生成物の加熱処理の条件によっては、X 線回折でわずかに回折現象が現れる粉末も得られるが、このような粉末も本発明における非晶質窒化珪素粉末に包含される。

金属アルミニウム及び窒化アルミニウムは粉末形状であることが好ましく、これらは単独で使用してもよく併用してもよい。両者の中でも金属アルミニウムの使用が好ましい。金属アルミニウムを使用した場合には、結晶化の途中で窒素含有ガス雰囲気から窒素を吸収して、非晶質窒化珪素粉末に基づく窒素と共にα-サイアロン中の窒素を供給する作用があるものと考えられる。

α-サイアロンの格子間に侵入型固溶する金属 (M) は、3 価以下の原子価を有する金属、例えば Li、Mg、Ca、Y、又は La、Ce 以外のランタニド系金属元素であることが好ましい。本発明において原料の一成分として使用される上記金属の酸化物あるいは熱分解により上記金属の酸化物を生成する金属塩類の例としては下記の化合物が挙げられる。

$\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$   
 $\text{LiOH}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$   
 $\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$   
 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}(\text{OH})_3$   
 $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Pr}_2\text{O}_3$   
 $\text{PrO}_2$ 、 $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$   
 $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$   
 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$   
 $\text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Tb}_2\text{O}_3$   
 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ho}_2\text{O}_3$   
 $\text{Ho}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

これらの化合物は単独で使用してもよく併用してもよい。

珪素の酸素含有化合物の例としては、シリカ、シリカ含有物、シリカ前駆体、例えばシリコンアルコキシドが挙げられ、中でも非晶質シリカが好

ましく使用される。

アルミニウムの酸素含有化合物の例としては、アルミナ、アルミナ含有物、アルミナ前駆体、例えば水酸化アルミニウム、アルミニウムアルコキシドが挙げられ、中でもアルミナが好ましく使用され、特にγ-アルミナのように1000℃以上の高温で熱処理されていないアルミナが最も好適に使用される。

珪素の酸素含有化合物及びアルミニウムの酸素含有化合物は単独で使用してもよく併用してもよい。これらは特定組成のα-サイアロンを製造する場合は使用しなくてもよい。

各原料中の不純物金属含量は少ないほどよく、全不純物金属として0.5重量%以下であることが好ましい。原料中の不純物含量が多いと、それが粒界相に低融点ガラス相として残留するため、高温での特性及び透光性を低下させる。なお、不純物として含有されることのあるBe、Ca、Li、Mg、Ca、Y等はα-サイアロン中に固溶するので、前記特性に大きな影響を与えない。

非晶質窒化珪素粉末、物質(b)、物質(c)、場合により物質(d)の混合割合は、混合粉末中の珪素、アルミニウム、酸素及びα-サイアロンの格子間に侵入型固溶する金属(M)が

式  $M_x(\text{Si}, \text{Al})_{1/2}(\text{O}, \text{N})_{1/6}$

( $0 < x \leq 2$ ) で示され、好ましくは

式  $M_x\text{Si}_{1/2-(m/n)}\text{Al}_{(m/n)}\text{O}_{n/6-n}$

( $0 < x \leq 2$ 、 $1 \leq m \leq 4$ 、 $0 < n \leq 2.5$ 、Mの原子価をaとするととき $m = ax$ )で示される組成範囲内の目的とするα-サイアロン組成となるような割合であればよい[Nature第274巻 880ページ(1978)参照]。例えば、物質(b)として $\text{Al}_2\text{N}_3$ 、物質(d)として $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、物質(c)として以下の金属酸化物を使用する場合の混合割合次のようになる。

$\text{Li}_2\text{O}$ 等の1価金属酸化物を使用する場合

$$4 - \frac{(m+n)}{3} \text{Si}_3\text{N}_4 + \frac{4m+n}{3} \text{Al}_2\text{N}_3 + \frac{2n-m}{6} \text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{x}{2} \text{Li}_2\text{O}$$

$\text{MgO}$ 等の2価金属酸化物を使用する場合

$$4 - \frac{(m+n)}{3} \text{Si}_3\text{N}_4 + \frac{4m+n}{3} \text{Al}_2\text{N}_3 + \frac{2n-m}{6} \text{Al}_2\text{O}_3 + x \text{MgO}$$

$\text{Y}_2\text{O}_3$ 等の3価金属酸化物を使用する場合

$$4 - \frac{(m+n)}{3} \text{Si}_3\text{N}_4 + \frac{4m+n}{3} \text{Al}_2\text{N}_3 + \frac{2n-m}{6} \text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{x}{2} \text{Y}_2\text{O}_3$$

窒化アルミニウムに代えて金属アルミニウムを使用する場合には、窒化アルミニウムのアルミニウムに相当する量でよく、金属酸化物に代えて金属塩類を使用する場合には、酸化物に相当する量であればよい。

各原料を混合する方法については特に制限はなく、それ自体公知の方法、例えば乾式混合する方法、原料各成分と実質的に反応しない不活性媒体中で湿式混合した後、不活性媒体を除去する方法等を採用することができる。混合装置としては、V型混合機、ボールミル、振動ボールミル等が好ましく使用される。混合粉末の別の調製法として、非晶質窒化珪素の前駆体、例えばシリコンジイミド又はシリコンテトラミドに物質(b)、物質(c)及び必要により物質(d)を混合分散させ、分散物を加熱処理する方法も採用することができ

る。これらの混合方法において、非晶質窒化珪素粉末あるいはその前駆体は水に対して極めて敏感であるので、制御された不活性雰囲気下で取り扱うことが必要である。

本発明においては、上記混合粉末を窒素ガス含有雰囲気中で加熱して、結晶化された $\alpha$ -サイアロン粉末を得る。

窒素ガス含有雰囲気の例としては、窒素ガス、アンモニアガス雰囲気、これらを含むアルゴン雰囲気等が挙げられる。

加熱温度は1300～1800℃である。加熱温度が1300℃より低いと結晶化に長時間を用し、それが1800℃を超えると熱分解により一酸化珪素等の飛散が起こり、所望の $\alpha$ -サイアロン組成からはずれた粉末が生成する。加熱時間は通常20時間以下である。混合粉末の加熱時に使用される加熱炉については特に制限はなく、例えば高周波誘導加熱方式又は抵抗加熱方式によるバッチ炉、ロータリー炉、流動化炉、プッシュャー炉等を使用することができる。

することに結晶化させた。

得られた粉末の組成及び比表面積を第1表に示す。各実施例で得られた粉末の一次粒子の粒径は0.8～1.2 $\mu$ の範囲で均一に分布しており、これら粉末は組成分析及びX線回折で $\alpha$ -サイアロンであることが確認された。

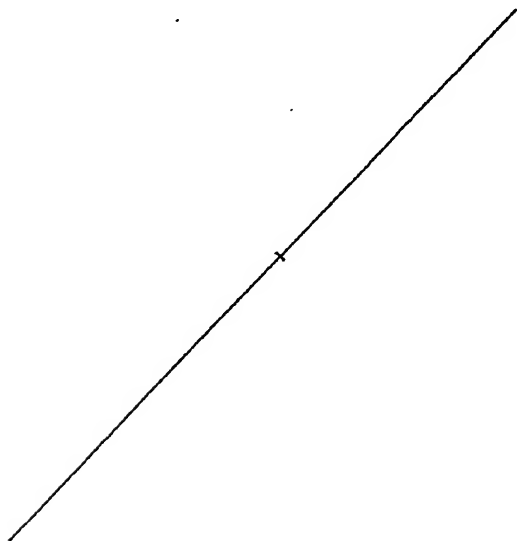
(発明の効果)

本発明によれば、一次粒子の粒径が0.2～2 $\mu$ で微細かつ均一粒度の $\alpha$ -サイアロン粉末を工業的規模で容易に製造することができる。さらに、本発明で得られる $\alpha$ -サイアロン粉末は焼結性に優れており、公知の方法で製造された焼結体と比較して、均一でむらのない微細構造を有する、信頼性の高い構造材料及び電子材料として使用することができる。

(実施例)

実施例1～8

シリコンジイミドを1200℃で熱処理して得られた非晶質窒化珪素粉末、金属アルミニウム、第1表に記載の物質(c)、及び $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の所定量を、窒素ガス雰囲気下、振動ミルで1時間混合した。混合粉末をカーボン製ルツボに充填して高周波誘導炉にセットし、窒素ガス雰囲気下に、室温から1200℃迄を4時間、1200℃から1400℃迄を4時間、さらに1400℃から1600℃迄を2時間の昇温スケジュールで加熱



第 1 表

実施例	A-BN* (g)	AL (g)	物質 O		r-AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	α-サイアロン組成		比表面積 (m <sup>2</sup> /g)
			種類	g		生成物組成	目的組成	
1	180.6	14.9	Li <sub>2</sub> O	5.5	—	Li <sub>0.9</sub> (Si <sub>1.07</sub> Al <sub>1.3</sub> )(O <sub>0.8</sub> Ni <sub>1.4</sub> )	Li <sub>1.0</sub> (Si <sub>1.05</sub> Al <sub>1.5</sub> )(O <sub>0.8</sub> Ni <sub>1.5</sub> )	1.9
2	188.6	5.7	・	2.1	—	Li <sub>0.4</sub> (Si <sub>1.13</sub> Al <sub>0.7</sub> )(O <sub>0.4</sub> Ni <sub>1.9</sub> )	Li <sub>0.4</sub> (Si <sub>1.14</sub> Al <sub>0.8</sub> )(O <sub>0.2</sub> Ni <sub>1.9</sub> )	4.4
3	47.3	5.2	・	1.5	0.5	Li <sub>1.1</sub> (Si <sub>1.09</sub> Al <sub>2.0</sub> )(O <sub>1.1</sub> Ni <sub>1.0</sub> )	Li <sub>1.0</sub> (Si <sub>1.09</sub> Al <sub>2.0</sub> )(O <sub>1.0</sub> Ni <sub>1.0</sub> )	1.9
4	94.2	6.0	MgO	3.0	—	Mg <sub>0.3</sub> (Si <sub>1.08</sub> Al <sub>1.3</sub> )(O <sub>0.4</sub> Ni <sub>1.8</sub> )	Mg <sub>0.4</sub> (Si <sub>1.09</sub> Al <sub>1.2</sub> )(O <sub>0.4</sub> Ni <sub>1.8</sub> )	2.6
5	46.0	3.8	・	1.9	—	Mg <sub>0.8</sub> (Si <sub>1.08</sub> Al <sub>1.5</sub> )(O <sub>0.3</sub> Ni <sub>1.9</sub> )	Mg <sub>0.8</sub> (Si <sub>1.09</sub> Al <sub>1.5</sub> )(O <sub>1.0</sub> Ni <sub>1.9</sub> )	0.8
6	56.1	5.6	・	2.4	—	Mg <sub>0.4</sub> (Si <sub>0.98</sub> Al <sub>2.2</sub> )(O <sub>0.8</sub> Ni <sub>1.1</sub> )	Mg <sub>0.8</sub> (Si <sub>1.09</sub> Al <sub>2.0</sub> )(O <sub>1.0</sub> Ni <sub>1.9</sub> )	1.5
7	39.8	4.1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.8	—	Y <sub>0.4</sub> (Si <sub>1.00</sub> Al <sub>2.0</sub> )(O <sub>0.8</sub> Ni <sub>1.5</sub> )	Y <sub>0.4</sub> (Si <sub>1.02</sub> Al <sub>1.8</sub> )(O <sub>0.8</sub> Ni <sub>1.4</sub> )	3.0
8	52.8	8.8	・	8.2	—	Y <sub>0.7</sub> (Si <sub>0.4</sub> Al <sub>2.8</sub> )(O <sub>1.0</sub> Ni <sub>1.9</sub> )	Y <sub>0.8</sub> (Si <sub>0.3</sub> Al <sub>2.7</sub> )(O <sub>0.9</sub> Ni <sub>1.9</sub> )	2.4

\* A-BN: 非晶質窒化珪素

特許出願人 宇部興産株式会社

## 手続補正書

昭和61年4月25日

特許庁長官 殿

## 1. 事件の表示

特願昭61-60640号

## 2. 発明の名称

α-サイアロン粉末の製法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 755

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(020) 宇部興産株式会社

代表者 清水保夫



連絡先:

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関3丁目7番2号

宇部興産株式会社 研究開発本部 特許部

電話 03(581)5511

## 4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 5. 補正の内容

(1) 第9ページ, 第17行及び末行, 並びに第10ページ, 第2行の「 $4 - \frac{(m+n)}{3}$ 」を「 $\{4 - \frac{(m+n)}{3}\}$ 」に補正する。

(2) 第12ページ, 第18行の「4時間」を「1時間」に補正する。

(3) 第14ページ, 第1表中, 実施例5の目的組成の欄の「 $Mg_{0.5}(Si_{1.05}Al_{1.5})(O_{1.0}Ni_{1.5})$ 」を「 $Mg_{0.5}(Si_{1.05}Al_{1.5})(O_{0.2}Ni_{1.5})$ 」に補正する。

(4) 第14ページ, 第1表中, 実施例7の生成物組成の欄の「 $Y_{0.4}(Si_{1.00}Al_{2.0})(O_{0.8}Ni_{1.5})$ 」を「 $Y_{0.4}(Si_{1.00}Al_{2.0})(O_{0.8}Ni_{1.2})$ 」に補正する。

以上

手続補正書 (自発)

昭和62年 3 月 3 / 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

特願昭61-60640号

2. 発明の名称

$\alpha$ -サイアロン粉末の製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(020) 宇部興産株式会社

代表者 清水 保夫



4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

(1) 第12ページ第9行と10行との間に以下の記載を加入する。

「なお、本発明によって得られる $\alpha$ -サイアロン粉末を焼結して得られるサイアロン基セラミックスの靱性、強度、耐衝撃性、加工性、緻密化速度

等をさらに高めるために、本発明で得られるサイアロン粉末に、ⅢA、ⅣA、ⅣB、ⅤB、ⅥB族元素の酸化物、窒化物、炭化物あるいは硼化物、炭化珪素ウイスカ、窒化珪素ウイスカ、 $\beta$ -サイアロン粉末、金属ハロゲン化物等を焼結体の使用目的に応じて配合し、得られる配合物を焼結することもある。」

以 上